

JP1997302171A

1997-11-25

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平9-302171

(43)【公開日】

平成9年(1997)11月25日

Public Availability

(43)【公開日】

平成9年(1997)11月25日

Technical

(54)【発明の名称】

星型分岐ポリスチレンを含有する樹脂組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C08L 25/04 LDW

LDT

LDX

51/04 LKY

53/00 LLY

【FI】

C08L 25/04 LDW

LDT

LDX

51/04 LKY

53/00 LLY

【請求項の数】

7

【出願形態】

FD

【全頁数】

8

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9- 302171

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) November 25*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) November 25*

(54) [Title of Invention]

**RESIN COMPOSITION WHICH CONTAINS STAR
TYPE BRANCH POLYSTYRENE**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 25/04 LDW

LDT

LDX

51/04 LKY

53/00 LLY

【FI】

C08L 25/04 LDW

LDT

LDX

51/04 LKY

53/00 LLY

[Number of Claims]

7

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

8

JP1997302171A

1997-11-25

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-137756

(22)【出願日】

平成8年(1996)5月9日

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8- 137756

(22) [Application Date]

1996 (1996) May 9*

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000000033

【氏名又は名称】

旭化成工業株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000000033

[Name]

**ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB
69-053-5364)**

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 1-Chome
2-6

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

水城 堅

【住所又は居所】

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭
化成工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

平山 孝昌

【住所又は居所】

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭
化成工業株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Mizuki *

[Address]

Kanagawa Prefecture Kawasaki City Kawasaki-ku Yakou
1-3-1 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364) *

(72) [Inventor]

[Name]

Hirayama Takamasa

[Address]

Kanagawa Prefecture Kawasaki City Kawasaki-ku Yakou
1-3-1 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364) *

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

野崎 鉄也

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Nozaki Tetsuya

Abstract

(57)【要約】

【課題】

剛性と耐熱性を損なうことなく、流動性と機械的強度を保持し、良好な成形加工性を有するスチレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

(A)アニオン重合によって得られる重量平均分子量(Mw)が 10 万~50 万のポリスチレン成分で該アニオン重合体のポリスチレン成分が重量平均分子量(Mw)4.0 万~20 万のリニア成分と重量平均分子量(Mw)12.0 万~60.0 万の分岐構造を有する成分との混合物であるアニオン重合ポリスチレン成分 1~50 重量%と、(B)ラジカル重合によって得られるゴム変性ビニル芳香族重合体またはスチレン系重合体 99~50 重量%よりなるスチレン系樹脂組成物。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)アニオン重合によって得られる重量平均分子量(Mw)が 10 万~50 万のポリスチレン成分で該アニオン重合体のポリスチレン成分が重量平均分子量(Mw)4.0 万~20 万のリニア成分と重量平均分子量(Mw)12.0 万~60.0 万の分岐構造を有する成分との混合物であるアニオン重合ポリスチレン成分 1~50 重量%と、(B)ラジカル重合によって得られるゴム変性ビニル芳香族重合体またはスチレン系重合体 99~50 重量%よりなるスチレン系樹脂組成物。

【請求項 2】

成分(A)が 10~50 重量%、成分(B)が 90~50 重量%である請求項 1 記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項 3】

成分(A)の重量平均分子量(Mw)が 12.0 万~40 万である請求項 1 記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項 4】

成分(A)のリニアポリマーの含有量が 1~50 重

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Without impairing stiffness and heat resistance, flow property and mechanical strength are kept, styrenic resin composition which possesses satisfactory molding property is offered.

[Means to Solve the Problems]

weight average molecular weight (Mw) which is acquired with (A) anionic polymerization with polystyrene component 100,000 -500,000 polystyrene component of said anionic polymerization body weight average molecular weight (Mw) styrenic resin composition, which consists of rubber-modified vinyl aromatic polymer or styrenic polymer 99~50weight % which is acquired with anionically polymerizing styrenic component 1~50weight % and (B) radical polymerization which are a blend of linear component of 4.00000 - 200,000 and weight average molecular weight (Mw) component which possesses 12.00000 - 60.00000 branched structure

[Claim(s)]

[Claim 1]

weight average molecular weight (Mw) which is acquired with (A) anionic polymerization with polystyrene component 100,000 -500,000 polystyrene component of said anionic polymerization body weight average molecular weight (Mw) styrenic resin composition, which consists of rubber-modified vinyl aromatic polymer or styrenic polymer 99~50weight % which is acquired with anionically polymerizing styrenic component 1~50weight % and (B) radical polymerization which are a blend of linear component of 4.00000 - 200,000 and weight average molecular weight (Mw) component which possesses 12.00000 - 60.00000 branched structure

[Claim 2]

component (A) styrenic resin composition, which is stated in Claim 1 where 10 - 50 weight %, component (B) are 90 - 50 weight %

[Claim 3]

weight average molecular weight (Mw) of component (A) 12.00000 - 400,000 styrenic resin composition, which is stated in Claim 1 which is

[Claim 4]

styrenic resin composition, which is stated in Claim 1 where

量%、分岐構造を有するポリマーが 99~50 重量%である請求項 1 記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項 5】

成分(A)が多官能低分子量化合物残基を中心に枝ポリマーとして分子量分布(重量平均分子量 Mw/数平均分子量 Mn)が 1.5 以下の鎖長のそろったビニル芳香族重合体 3~8 本結合している星型分岐構造を有し、重量平均分子量(MW)が 12.0 万~60 万である分岐構造を有する成分と重量平均分子量(Mw)4.0 万~15 万のリニアな構造を有する成分の混合物でかつ該混合物重合体の重量平均分子量が 10 万~50 万である請求項 1 記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項 6】

成分(B)のゴム変性ビニル芳香族重合体の連続相を構成するビニル芳香族系重合体の重量平均分子量(Mw)が 15~30 万である請求項 1 記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項 7】

成分(B)のゴム成分を含有しないビニル芳香族系重合体の重量平均分子量(Mw)が 20~50 万である請求項 1 記載のスチレン系樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明のスチレン系樹脂組成物は従来にない高流動性と機械的強度のバランスに優れているために大型の薄肉成形品や複雑な形状の射出成形品の樹脂材料として好適に用いることが出来る。

【0002】

【従来の技術】

HIPS に代表されるゴム変性ポリスチレンは安価で加工性に優れ、耐衝撃強度、電気絶縁性にすぐれるために家電製品、事務機器、工業部品、日用雑貨など多岐にわたる分野で使用されている。

polymer where content of linear polymer of component (A) has 1 - 50 weight %, branched structure is 99 - 50 weight %

[Claim 5]

component and weight average molecular weight which possess branched structure where component (A) the polyfunctional low molecular weight compound residue vinyl aromatic polymer 3~8 where molecular weight distribution (weight average molecular weight Mw /number-average molecular weight Mn) chain length of 1.5 or less is even as branched polymer has star type branched structure which has been connected in center, the weight average molecular weight (MW) 12,00000 - 600,000 is (Mw) with blend of component which possesses linear structure of 4,00000 - 150,000 and weight average molecular weight of said blend polymer 100,000 - 500, 000 styrenic resin composition . which is stated in Claim 1 which is

[Claim 6]

weight average molecular weight (Mw) of vinyl aromatic type polymer which continuous phase of rubber-modified vinyl aromatic polymer of component (B) configuration is done 15 - 300,000 styrenic resin composition . which is stated in Claim 1 which is

[Claim 7]

weight average molecular weight (Mw) of vinyl aromatic type polymer which does not contain rubber component of the component (B) 20 - 500,000 styrenic resin composition . which is stated in Claim 1 which is

[Description of the Invention]

【0001】

【Technological Field of Invention】

As for styrenic resin composition of this invention it is possible because it is superior inbalance of high flowability and mechanical strength which are not former to use forideal, as thin molded article of large type and resin material of injection molded article of the complex form .

【0002】

【Prior Art】

rubber-modified polystyrene which is represented in HIPS in inexpensive is superior in fabricability , because it is superior in impact resistance , electrical insulating property is used diversity with field which such as household appliance product , office equipment , industrial parts , daily sundry items covers.

最近これらの分野では、特に家電メーカーにおいて生産工場を海外に移す傾向が急速に進行し、残された国内生産用にはテレビキャビネット材料としては超大型、ワイドテレビが主流となり、薄もの、大型の成形可能な超ハイフロー材料や射出成形コストの低減からアルミニウム材の金型で成形可能な低圧成形材料に代表されるように易成形性材料開発要請が強まっている。

【0003】

一般に、このゴム変性ポリスチレンは、ゴム状重合体の存在下スチレンをラジカル重合することにより得られる。

このようにして得られたゴム変性ポリスチレンは線状(リニア型)のポリスチレンで構成される樹脂連続相に、ゴム状重合体が分散相として存在する形態を成している。

周知のごとく、ゴム変性ポリスチレンの耐衝撃強度を高めるためには、樹脂組成物中のゴム状重合体の含量を上げることが有効であるが、その反面、剛性、流動性が低下するという問題がある。

このためゴム変性ポリスチレンの耐衝撃強度と剛性のバランス及び流動性を高めるために、出来るだけ少量のゴム状重合体を用いて高い耐衝撃性を付与することが肝要であり、一定のゴム状重合体含有量のもとで耐衝撃性と流動性のバランスを一層高めるための手法が求められている。

また耐衝撃性と流動性のバランスを高めるために連続相のポリスチレン部分の分子量や分子量分布を制御する手法も種々検討されているが未だに満足する効果は得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はスチレン系樹脂のもつ剛性と耐熱性を損なうことなく、流動性と機械的強度を保持し、良好な成形加工性を有するスチレン系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、アニオン重合で得られる重量平均分子量が12万~60万の星型分岐状ポリ

Recently, with these field, tendency which moves manufacturing plant to the overseas in especially household appliance maker to advance quickly, as television cabinet material the ultralarge form, wide television to become mainstream in one for domestic production which is left, thin ones. In order from moldable ultrahigh flow material of large type and decrease of injection molding cost with die of aluminum material to be represented in moldable low pressure molding material, easily molded material development request has strengthened.

【0003】

Generally, this rubber-modified polystyrene is acquired under existing of rubber polymer by the radical polymerization doing styrene.

rubber-modified polystyrene which it acquires this way in resin continuous phase which configuration is done, rubber polymer has formed form which exists as dispersed phase with polystyrene of linear state (linear type).

As though it is widely known, in order to raise impact resistance of the rubber-modified polystyrene, it is effective to increase content of rubber polymer in the resin composition, but there is a problem that on other hand, stiffness, flow property decreases.

Because of this impact resistance of rubber-modified polystyrene and balance of stiffness and in order to raise flow property, fact that high impact resistance is granted making use of rubber polymer of trace as much as possible being necessary, technique in order to raise balance of impact resistance and flow property more in origin of fixed rubber polymer content is sought.

In addition also molecular weight of polystyrene portion of continuous phase and technique which controls molecular weight distribution various are examined in order to raise the balance of impact resistance and flow property, but effect which still it is not satisfied is not acquired.

【0004】

【Problems to be Solved by the Invention】

this invention without impairing stiffness and heat resistance which styrenic resin has, keeps flow property and mechanical strength, designates that styrenic resin composition which possesses satisfactory molding property is offered as problem.

【0005】

【Means to Solve the Problems】

As for this inventor etc weight average molecular weight which is acquired with result and the anionic polymerization which repeat diligent investigation in order to achieve

スチレン系重合体と、これより低分子量のアニオン重合により得られる重量平均分子量が4万~20万のリニア構造のポリスチレン系重合体の混合物を、通常のラジカル重合で得られるポリスチレン(PS)にブレンドした樹脂組成物が極めて良好な流動性を示し、かつ耐衝撃性、剛性などの機械的特性及び耐熱性などの熱特性が通常のラジカル重合耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)に比較し、格段に優れた特性を有することを見だし本発明を完成した。

[0006]

本発明は連続相がラジカル重合によるPSと特定構造のアニオン重合でつくられる分岐状PS及び特定の分子量のリニアな構造のアニオン重合で得られるPSを含有することに特徴があり、これ以外のポリスチレン例えばラジカル重合の分子量の異なるリニアなPSの組み合わせとかアニオン重合のリニアなPSとリニアなラジカル重合PSの混合物などでは達成することが出来ない。

本発明にいうアニオン重合で合成される特定構造の星型ポリマーとはアニオン重合によりリニアな分子量のそろったリビング状態のプレポリマーを低分子量多官能化合物(カップリング剤)または少量のジビニルベンゼンなどの多官能モノマー類と反応させることにより得られる。

更には多官能のビニルモノマーから合成される多官能のアニオン重合開始触媒を用いても合成することが出来る。

[0007]

本発明の星型ポリマーとは新版高分子辞典(朝倉書店)p432に定義されているstar polymerを言う。

本発明の場合多官能低分子量化合物残基またはポリビニル芳香族残基を中心にビニル芳香族重合体がn本結合したラジアル型のポリマーである。

ここで多官能化合物残基又はポリビニル化合物残基の基体化合物は分子量がおよそ2000以下の低分子量化合物である。

また分岐重合体の本数としては3~8である。

above-mentioned problem weight average molecular weight which is acquired star type branched polystyrene-based polymer of 120,000 - 600,000 and, from this by anionic polymerization of low-molecular-weight blend of polystyrene-based polymer of linear structure 40,000 - 200,000, flow property where resin composition which blended to polystyrene (PS) which is acquired with conventional radical polymerization quite is satisfactory was shown, at sametime impact resistance, rigid which mechanical property and heat resistance or other thermal characteristic by comparison with conventional radical polymerization impact resistant polystyrene (HIPS), fact that it possesses characteristic which is superior markedly was discovered and this invention was completed.

[0006]

As for this invention continuous phase is radical polymerization and there is a feature in containing PS which is acquired with anionic polymerization of linear structure of branched PS and specific molecular weight which are made with anionic polymerization of the PS and specific structure. With linear PS of combination or anionic polymerization of linear PS where the molecular weight of polystyrene for example radical polymerization other than this differs and blend etc of the linear radical polymerization PS it is not possible to achieve.

prepolymer of living state where linear molecular weight is even star type polymer of this specific structure which is synthesized with anionic polymerization which is said to this invention by anionic polymerization is acquired low-molecular-weight polyfunctional compound (coupling agent) or by reacting with divinyl benzene or other polyfunctional monomer type of trace.

Furthermore making use of anionic polymerization initiation catalyst of polyfunctional which is synthesized from vinyl monomer of polyfunctional it is possible to synthesize.

[0007]

star type polymer of this invention is star polymer which is defined in Shinpan Kobushi Jiten (Asakura Shoten) p432.

In case of this invention polyfunctional low molecular weight compound residue or poly vinyl aromatic residue vinyl aromatic polymer n this polymer of radial shape which is connected in center.

substrate compound of polyfunctional compound residue or poly vinyl compound residue molecular weight is low molecular weight compound of approximately 2000 or less here.

In addition 3 - 8 is as number of branch polymer.

星型ポリマーは、例えば 3 分岐と 4 分岐重合体の混合物であってもよい。

【0008】

更にこれら星型ポリマーと共に用いられるアニオン重合により合成されるリニアなポリスチレン系重合体は重量平均分子量が 4 万~20 万の比較的分子量ポリマーであり、組成物に流動性を付与する目的で加えられる。

上記リニアポリマーは上記星型ポリマーを合成する際のカップリング反応において、カップリング率を調節することによって、或いは別にアニオン重合により目的分子量に調節したリニアポリマーをブレンドすることにより添加することが出来るが本組成物の機械的強度の低下を防止しながら流動性を付与するためにはポリマーの重量平均分子量が特定範囲にあり、かつ添加量も特定範囲にあることが重要である。

【0009】

本発明の(A)成分中のリニアなポリマーの含有割合は 1~50 重量%である。

(A)成分中のリニアポリマーは低分子量成分であり少量の添加で高流動性を付与することが好ましいが重量平均分子量が 4 万に満たない場合は物性の低下がいちじるしく好ましくない。

また重量平均分子量が 20 万を超えると流動性付与効果が小さくなるために好ましくない。

(A)成分中のリニアポリマーの含有量は(A)成分の分岐ポリマーを多くするために 50 重量%が上限であり、組成物の流動性を付与するために 1%以上の含有が必要である。

【0010】

本発明の(A)成分の分子量としては重量平均分子量(Mw)として 10~50 万の範囲である。

(A)成分の重量平均分子量が 10 万以下であると低分子量すぎて機械的強度が不足し、重量平均分子量が 50 万以上であると流動性の低下が大きく本発明の主旨から外れる。

【0011】

通常アニオン重合において分子量の調整は仕込モノマー量に対する触媒に用いる有機リチウ

star type polymer is good even with blend of for example three branches and 4 branches polymer .

【0008】

Furthermore with these star type polymer linear polystyrene-based polymer which is synthesized by the anionic polymerization which is used weight average molecular weight relatively with low molecular weight polymer 40,000 - 200,000, is added with objective which grants flow property to composition .

When synthesizing above-mentioned star type polymer , by fact that the degree of coupling is adjusted in coupling reaction , or separately to add linear polymer which was adjusted in objective molecular weight with anionic polymerization by thing which blends it is possible above-mentioned linear polymer but while preventing the decrease of mechanical strength of this composition , in order to grant flow property , the weight average molecular weight of polymer is a certain range , At same time it is important addition quantity to be certain range .

【0009】

content of linear polymer in (A) component of this invention is 1 - 50 weight %.

As for linear polymer in (A) component it is desirable with low-molecular-weight component to grant high flowability with addition of trace , but when weight average molecular weight is not full in 40,000, decrease of property is and * * * does and * is not desirable.

In addition when weight average molecular weight exceeds 200,000, it is not desirable because flow property imparting effect becomes small.

As for content of linear polymer in (A) component 50 weight % being upper limit in order to make branch polymer of (A) component many, content of 1% or more is necessary in order to grant flow property of composition .

【0010】

As molecular weight of (A) component of this invention it is a range 10 - 500,000 weight average molecular weight (Mw) as.

When weight average molecular weight of (A) component is 100,000 or less , low-molecular-weight passing, when mechanical strength becomes insufficient, weight average molecular weight is 500,000 or greater , decrease of flow property comes off from gist of this invention largely.

【0011】

Usually, adjustment of molecular weight is adjusted with amount of organolithium which is used for catalyst for amount

ム量で調整されるが本発明の分岐ポリマーはカップリング反応により分岐数に応じて分子量がジャンプすることになる。

本発明の場合にはカップリング反応後の分岐ポリマー成分の重量平均分子量(Mw)が 12~60 万の範囲である。

より好ましくは 15~50 万、更に好ましくは 15~40 万である。

分岐ポリマーの重量平均分子量が 12 万より低いと低分子量すぎて機械的強度が不足し、また 60 万をこえると流動性の低下が大きく本発明の主旨から外れる。

また好ましい分子量分布(重量平均分子量 Mw/数平均分子量 Mn)は 1.8 以下好ましくは 1.6 以下である。

[0012]

具体的にアニオン重合法による星型分岐ポリマーの合成法を記載するとビニル芳香族単量体を有機リチウム化合物を用いて炭化水素溶媒中で重合し得られる活性な片末端ビニル芳香族重合体を低分子量の多官能化合物でカップリング反応させることで得られる。

上記方法の有機リチウム化合物としては、n-プロピルリチウム、iso-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、iso-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどを挙げることができる。

またカップリング反応に用いられる多官能化合物は活性リチウム末端と反応して結合を形成し得る官能基を 3~8 個有する低分子量化合物である。

[0013]

これら低分子量化合物の例としてはポリハロゲン化合物、ポリエポキシ化合物、ポリカルボン酸エステル化合物、ポリケトン化合物、ポリカルボン酸無水物などを挙げることが出来る。

具体的な例を幾らか示すとシリコンテトラクロライド、ジ(トリクロロシリル)エタン、1,3,5-トリブromoベンゼン、メチルトリクロロ錫、エポキシ化大豆油、テトラグリシジル、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、シュウ酸ジメチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、ピロメリット酸二無水物、ジエチルカーボネートなどである。

of input monomer in anionic polymerization, but as for branch polymer of this invention molecular weight means jump to do with coupling reaction according to branch number.

In case of this invention weight average molecular weight (Mw) of branch polymer component after coupling reaction is range 12 - 600,000.

more preferably 15~500,000, furthermore it is a preferably 15~400,000.

When weight average molecular weight of branch polymer is lower than 120,000, low-molecular-weight passing, mechanical strength becomes insufficient, in addition when it exceeds 600,000, decrease of flow property comes off from gist of this invention largely.

In addition desirable molecular weight distribution (weight average molecular weight Mw /number-average molecular weight Mn) is 1.8 or less preferably 1.6 or fewer.

[0012]

When synthetic method of star type branch polymer is stated concretely with anionic polymerization method, the vinyl aromatic monomer is polymerized in hydrocarbon solvent making use of organolithium compound and the active single end vinyl aromatic polymer which is acquired is acquired by fact that coupling reaction it does with polyfunctional compound of low-molecular-weight.

n-propyl lithium, iso-propyl lithium, n-butyl lithium, iso-butyl lithium, s-butyl lithium, t-butyl lithium, phenyl lithium etc can be listed as organolithium compound of above-mentioned method.

In addition, polyfunctional compound which is used for coupling reaction reacting with the active lithium end, is low molecular weight compound which 3 - 8 possesses functional group which can form connection.

[0013]

poly halogen compound, poly epoxy compound, polycarboxylic acid ester compound, polyketone compound, polycarboxylic acid anhydride etc can be listed as example of these low molecular weight compound.

When concrete example is shown somewhat, it is a silicon tetrachloride, di ([torikuroshiriru]) ethane, 1, 3, 5-tribromobenzene, methyl trichloro tin, epoxidized soybean oil, tetra glycidyl 1, 3- bis aminomethyl cyclohexane, dimethyl oxalate, tri-2-ethylhexyl trimellitate, pyromellitic dianhydride, diethyl carbonate etc.

[0014]

上記アニオン重合法を実施するに際して、前記リチウム化合物はビニル芳香族単量体にたいして0.05~0.5重量部加えられる。

また上記の多官能化合物は有機リチウムに対して0.5~1.5倍当量添加して反応させる。

反応はきわめて速やかに進行し、通常は数分から数十分で完了する。

上記反応の溶媒としてはシクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等が用いられる。

上記のアニオン重合法に基づき重合を実施する反応温度としては-30~150 deg Cの範囲で実施される。

これらの重合時間は炭化水素溶媒濃度や重合温度にもよるが通常は数秒~数時間である。

これらの反応は回分式または連続式のいずれも適用できるが回分式のほうが分子量分布の狭いものが得られる。

[0015]

上記カップリング反応とは別にビニル芳香族単量体を有機リチウム化合物を開始剤に用いて炭化水素溶媒中で重合し、重合完結後リビングで存在する片末端活性ビニル芳香族重合体を開始剤として少量の多官能ビニル芳香族単量体(例えばジビニルベンゼン)を添加し、重合することによって多分岐のビニル芳香族重合体を合成することが可能である。

本方法においては重合開始剤として用いた有機リチウム化合物にたいする添加する多官能ビニル芳香族単量体の割合はモル比で0.1~1.0の範囲である。

この方法ではやや分子量分布の広い多分岐の実質的には星型ポリマーに近い分岐ポリマーを合成することが可能である。

[0016]

かくして得られた星型分岐ポリスチレン及び特定の分子量を有するアニオン重合によって得られるリニアな構造のポリスチレンを後記する公知のゴム変性ビニル芳香族重合体またはラジカル重合によって得られるゴムを含有しないポリスチレンを配合することにより本発明のステレン樹脂組成物が得られる。

[0014]

When above-mentioned anionic polymerization method is executed, aforementioned lithium compound very 0.05 - 0.5 parts by weight is added to vinyl aromatic monomer .

In addition above-mentioned polyfunctional compound 0.5 - 1.5 times equivalent adding vis-a-vis organolithium , it reacts.

Quite it advances reaction rapidly, from several minutes completes usually with several tens of minutes .

It can use cyclohexane , n- hexane , benzene , toluene , ethyl benzene etc as solvent of above-mentioned reaction.

As reaction temperature which executes polymerization on basis of the above-mentioned anionic polymerization method - it is executed in range of 30 - 150 deg C.

These polymerization time depend on also hydrocarbon solvent concentration and polymerization temperature , but it is a several seconds ~several hours usually.

In each case of batch system or continuous system it can apply these reactions, but those where batch system molecular weight distribution is narrower are acquired.

[0015]

It is possible to synthesize vinyl aromatic polymer of multibranched by fact that separately from above-mentioned coupling reaction using organolithium compound for the initiator , you polymerize vinyl aromatic monomer in hydrocarbon solvent , you add polyfunctional vinyl aromatic monomer (for example divinyl benzene) of trace with single end activity vinyl aromatic polymer which exists with living after polymerization completion as initiator , polymerize.

Regarding to this method, ratio of polyfunctional vinyl aromatic monomer which confronts organolithium compound which it uses and as polymerization initiator adds is 0.1 - 1.0 ranges with the mole ratio .

With this method multibranched where molecular weight distribution is a little wide substantially it is possible to synthesize branch polymer which is close to star type polymer .

[0016]

styrenic resin composition of this invention is acquired rubber-modified vinyl aromatic polymer of public knowledge which the polystyrene of linear structure which is acquired with anionic polymerization which possesses star type branch polystyrene and specific molecular weight which it acquires in this way postscript is done or by combining polystyrene which does not contain rubber which is acquired with radical polymerization .

なを本発明の組成物が分岐及びリニアなアニオン重合ポリスチレンを含有するゴム変性ビニル芳香族重合体組成物の場合は組成物中のゴム状重合体がアニオン重合ポリスチレンにより希釈されることになるために上記ゴム変性ビニル芳香族重合体中のゴム状重合体の含有量を高めておく事が肝要である。

【0017】

目的とするゴム変性ビニル芳香族樹脂組成物の耐衝撃強度、剛性にもよるがブレンドするHIPSのゴム状重合体の含有量は一般には6~30重量%の範囲である。

上記本発明の(B)成分のゴム変性ビニル芳香族重合体はゴム状重合体の存在下スチレンや α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、エチルスチレン、 P -tert-ブチルスチレン、などの核アルキル置換スチレン、 α -メチルスチレンなどの α -アルキル置換スチレンなどの単独もしくは2種以上の混合物を重合することにより得られる、線状(リニア)ビニル芳香族重合体の成す連続相中にゴム状重合体が分散粒子として存在する重合体と言う。

代表的には、HIPSとして知られるゴム変性ポリスチレンの他、ポリスチレン相のスチレン単位を上記スチレン以外の他のビニル芳香族単量体単位で置き換えたゴム変性スチレン系樹脂組成物を挙げる事が出来る。

本発明の目的から(A)成分の分岐状及びリニアなビニル芳香族重合体と(B)成分のゴム変性ビニル芳香族重合体は、同一ビニル芳香族単量体からなっているのが好ましい。

【0018】

上記の(B)成分中のゴム状重合体とは、そのガラス転移温度が -30°C 以下のものをいう。

具体例としてポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)などのジエン系ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、アクリルゴムなどを挙げる事が出来る。

またポリブタジエンゴムとしては、ハイスゴム、ローシスゴムともに好適に用いることが出来る。

さらに上記のポリブタジエンゴム、SBR、NBRはその不飽和2重結合の一部または全部を水素添加したものも好適に用いる事が出来る。

【0019】

(B)成分の調製は一般にはビニル芳香族単量体を、上記ゴム状重合体の存在下にまたは非

When it is a rubber-modified vinyl aromatic polymer composition where composition of this invention contains branch and linear anionic polymerization polystyrene, rubber polymer in composition fact that content of rubber polymer in above-mentioned rubber-modified vinyl aromatic polymer is raised because it means to be diluted by anionic polymerization polystyrene is necessary.

【0017】

It depends on also impact resistance, stiffness of rubber-modified vinyl aromatic resin composition which is made objective but content of rubber polymer of HIPS which blends is range of 6 - 30 weight % generally.

rubber-modified vinyl aromatic polymer of (B) component of above-mentioned this invention is acquired under existing of rubber polymer styrene and α -methylstyrene, m -methylstyrene, p -methylstyrene, ethyl styrene, P - t -butyl styrene, or other nuclear alkyl-substituted styrene, α -methylstyrene or other by the α -alkyl substituted styrene or other alone or two kinds or more polymerizing blend, rubber polymer it is polymer which exists as dispersed particle in continuous phase which linear state (linear) vinyl aromatic polymer forms.

Other than rubber-modified polystyrene which is known as HIPS, is possible fact that rubber-modified styrenic resin composition which replaces styrene unit of polystyrene phase with other vinyl aromatic monomer unit other than above-mentioned styrene is listed to representative.

As for rubber-modified vinyl aromatic polymer of branched and linear vinyl aromatic polymer and (B) component of (A) component, it is desirable from objective of this invention to have consisted of same vinyl aromatic monomer.

【0018】

rubber polymer in above-mentioned (B) component, glass transition temperature - means thing of 30°C or less.

polybutadiene, styrene-butadiene rubber (SBR), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) or other diene rubber, ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), it can list acrylic rubber etc as the embodiment.

In addition both high cis rubber, low cis rubber it is possible as polybutadiene rubber, to use for ideal.

Furthermore as for above-mentioned polybutadiene rubber, SBR, NBR also those which the one part or all of unsaturated double bond hydrogenated are done can use for ideal.

【0019】

Manufacturing (B) component is acquired generally vinyl aromatic monomer, under existing of above-mentioned rubber

存在下に塊状、塊状・懸濁、または乳化重合することにより得られるが塊状または塊状・懸濁による方法が経済的に優れている。

塊状重合の場合には、少量の不活性溶媒、例えばエチルベンゼンやトルエンなどを加えてもよい。

上記の方法により、(B)成分がゴム変性ビニル芳香族重合体の場合にはゴム状重合体の存在下にビニル芳香族単量体を重合することにより、ゴム状重合体粒子の周囲にビニル芳香族重合体の一部グラフトし、かつゴム状重合体粒子の内部に一部のビニル芳香族重合体の粒子が包含された構造の分散相が形成される。

[0020]

分散相中に上記グラフト成分及び内包されたビニル芳香族重合体粒子が含まれるためにゴム変性ビニル芳香族重合体の分散相重量はゴム状重合体重量より高くなる。

ゴム状重合体重量に対する分散相重量の比は塊状、塊状・懸濁重合ではおよそ 1.5~3.5 の範囲の値である。

分散相はゴム変性ビニル芳香族樹脂組成物の連続相を構成するビニル芳香族重合体の良溶媒、例えばメチルエチルケトンに溶解し、遠心分離することにより分別採取する事が出来る。

なお(B)成分の連続相を構成するビニル芳香族重合体の重量平均分子量は、定法に従い 15~30 万の範囲のものであればよい。

(B)成分のゴム状重合体の成す分散相の平均粒子径は 0.1~4.0 μm の範囲に調節される。

より好ましい粒子径の範囲は 0.4~3 ミクロンである。

また分散相粒子の架橋度の目安であるトルエンに対する膨潤指数(Swelling Index)は 6~14 の範囲に調整される。

[0021]

本発明の組成物の場合(B)成分としてラジカル重合によって得られるゴム成分を含有しないビニル芳香族重合体が含まれるが、この場合最終的に得られる組成物はゴム成分を含有しないため耐衝撃性は有しないが透明性、剛性及び耐熱性に優れる。

polymer or massive and massive * the suspension or by emulsion polymerization doing under absence, but massive or massive * in suspension method is superior in economical.

In case of block polymerization, including inert solvent, for example ethyl benzene and toluene etc of trace it is good.

With above-mentioned method, when (B) component is rubber-modified vinyl aromatic polymer, the vinyl aromatic polymer part graft does in periphery of rubber polymer particle by polymerizing vinyl aromatic monomer under existing of rubber polymer, dispersed phase of structure where at same time particle of vinyl aromatic polymer of part is included in interior of rubber polymer particle is formed.

[0020]

In dispersed phase above-mentioned graft component and dispersed phase weight of rubber-modified vinyl aromatic polymer becomes higher than rubber polymer weight because vinyl aromatic polymer particle which encapsulation is done is included.

Ratio of dispersed phase weight for rubber polymer weight massive, with massive * suspension polymerization is value approximately of 1.5 - 3.5 ranges.

It melts dispersed phase in good solvent, for example methylethyl ketone of vinyl aromatic polymer which continuous phase of the rubber-modified vinyl aromatic resin composition configuration is done, it is possible to divide to recover by the centrifugal separation doing.

If furthermore weight average molecular weight of vinyl aromatic polymer which continuous phase of (B) component configuration is done in accordance with fixed method something of range 15 - 300,000 should have been.

average particle diameter of dispersed phase which rubber polymer of (B) component forms adjust to range of 0.1 - 4.0 μm .

Range of a more desirable particle diameter is 0.4 - 3 micron.

In addition swelling exponential (swelling index) for toluene which is a criterion of degree of crosslinking of dispersed phase particle is adjusted range 6 - 14.

[0021]

In case of composition of this invention vinyl aromatic polymer which does not contain the rubber component which is acquired with radical polymerization as (B) component is included, but in case of this finally as for composition which is acquired because rubber component is not contained, as for impact resistance it does not possess, but it is superior in transparency, stiffness and heat resistance.

本発明の目的とする流動性と機械的強度のバランスを保持するために(B)成分のゴムを含有しないビニル芳香族重合体の重量平均分子量としては20-50万の範囲にあるものが好ましい。

ゴム成分を含有しないこれら(B)成分と(A)成分よりなる組成物の主要な用途として発泡シート、ポリスチレンの透明シートがある。

ポリスチレンの発泡シートは保温性に優れ軽量なことから食品容器、即席メンのドンブリ容器、断熱材や緩衝材に用いられる。

【0022】

発泡体用のスチレン系重合体に要求される特性として発泡体表面が良好な外観であり、表面平滑で印刷性の良好なこと、発泡押し出し時の押し出し安定性がよく生産性が良好なこと、発泡倍率を高められることなどがあげられる。

ポリスチレンの透明シートは腰が強く透明で成形性に優れているなどの理由から食品収納用の軽量容器、文具、雑貨の包装材として多用されている。

ポリスチレンシートは真空成形、圧空成形などにより各種軽量容器に成形されるが材料に要求される特性としては成形サイクル短縮のための可塑剤添加などによる成形性の向上、強靱性を高めて成形品のトリミング時のワレ防止性を付与するなどである。

これら用途に流動性と機械的強度の良好なバランスを有する本発明の組成物は好適に用いることが出来る。

【0023】

(A)成分と(B)成分の混合は、周知の装置例えばニーダー、バンバリーミキサー、単軸または二軸の押出機等で熔融混練されることでなされてもよい。

上記以外にも例えばアニオン重合を実施し、カップリング反応により、リビングアニオンを失活させて合成した、星型分岐ポリマーを含有する重合液と塊状重合途中の(B)成分の重合液を混合し、引き続き(B)成分の重合を所望の時間継続し重合を完結後、残モノマー及びエチルベンゼンなどの不活性溶媒を脱揮装置で除去し、本

transparency, stiffness and heat resistance.

Those which is range 20 - 500,000 as weight average molecular weight of vinyl aromatic polymer which doesnot contain rubber of (B) component in order to keep balance of flow property and mechanical strength which are made objective of this invention are desirable.

There is a transparent sheet of foamed sheet, polystyrene as these (B) component and principal application do not contain rubber component of composition which consists of (A) component.

foamed sheet of polystyrene is superior in temperature retention and from light weight things is used for rice container, thermal insulating material and shock absorber of food container, instant noodle.

【0022】

With external appearance where foam surface is satisfactory as characteristic which is required to styrenic polymer for foam, satisfactory of printing, the extrusion stability at time of foaming extrusion to be good productivity is satisfactory with surface smooth, you can list fact that etc foamed expansion ratio can be raised.

transparent sheet of polystyrene is used as packaging material of light weight canister, stationery, miscellaneous goods for or other reason bone-dry food packing where body in transparent is superior strongly in moldability.

polystyrene sheet forms in various light weight canister by vacuum molding, pressure forming etc, but raising the improvement and toughness of moldability with such as plasticizer addition for molding cycle compression, as characteristic which is required to material it grants crack prevention property at the time of trimming of molded article such as is.

To use for ideal it is possible composition of this invention which possesses satisfactory balance of flow property and mechanical strength in these application.

【0023】

It is possible to be able to do mixture of (A) component and (B) component, by fact that with such as widely known device for example kneader, Banbury mixer, single screw melt mixing it is done or extruder of twin screw.

polymer solution of (B) component which is a polymer solution and block polymerization middle where it executed for example anionic polymerization in addition to description above, inactivation doing living anion with coupling reaction, its synthesized, contain star type branch polymer is mixed, polymerization of (B) component desired time continues continuously and polymerization after completing, residual

発明のスチレン系樹脂組成物を得る事が出来る。

【0024】

(A)成分と(B)成分の混合割合は(A)成分が1~50重量%(B)成分が99~50重量%の範囲である。

組成物の連続相中に(A)成分の割合が多いほど流動性と物性のバランスは改良される傾向があるがゴムを含有する組成物を得るためには(B)成分の添加量は通常の製造条件で調製される(B)成分を用いる場合では50重量%以上必要となる。

【0025】

本発明のスチレン系樹脂組成物には必要に応じて高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、ポリジメチルシロキサン、ヒンダードフェノールなどの安定剤、顔料、可塑剤、帯電防止剤などの添加剤を添加する事が出来る。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明の実施の形態を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものでない。

【0027】

参考例 1(分岐状ポリスチレン A1~A2 の調製)

オートクレーブにスチレン 14.0kg、シクロヘキサン 60kg を仕込、内温 50 deg C にコントロールした。

次いで n-ブチリチウム 11.2g を含有する 10% シクロヘキサン溶液を打ち込み反応を開始した。

4 分後内温は 78 deg C に上昇した。

反応液をサンプリングしゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で分子量測定を実施したところこの時点での重量平均分子量は 12.2 万、数平均分子量は 11.73 万であった。

次いでオートクレーブを 80 deg C に上げて、テトラグリシジル 1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(以下 TED と略称する)10.0g を含有する 20%シクロヘキサン溶液を 2 回に分けて添加し、カップリング反応を実施した。

monomer and ethyl benzene or other inert solvent are removed with volatiles removal device , It can obtain styrenic resin composition of this invention .

【0024】

As for mixture fraction of (A) component and (B) component (A) component 1 - 50 weight % (B) component is range of 99 - 50 weight %.

When ratio of (A) component is many in continuous phase of composition , as for balance of flow property and property there is a tendency which is improved, but in order to obtain composition which contains rubber , addition quantity of (B) component with when (B) component which is manufactured with the conventional manufacturing condition is used 50 becomes weight % or more necessary.

【0025】

Is possible fact that according to need higher aliphatic acid , higher aliphatic acid metal salt , poly dimethylsiloxane , hindered phenol or other stabilizer , pigment , plasticizer , antistatic agent or other additive is added to styrenic resin composition of the this invention .

【0026】

【Embodiment of the Invention】

embodiment of this invention is explained below, with Working Example , but these are not something which restricts range of this invention .

【0027】

Reference Example 1 (Manufacturing branched polystyrene A1~A2)

In autoclave styrene 14.0kg , cyclohexane 60kg was controlled in addition , internal temperature 50 deg C.

10% cyclohexane solution which next contains n- butyl lithium 11.2g strike reaction was started.

internal temperature of 4 min later rose in 78 deg C.

reaction mixture sampling is done and when molecular weight measurement is executed with the gel permeation chromatography (GPC) as for weight average molecular weight with this time point 12.20000, as for number-average molecular weight 11.730000 was.

Next, increasing autoclave to 80 deg C, tetra glycidyl 1, 3- bis aminomethyl cyclohexane (Below TED it abbreviates) dividing 20% cyclohexane solution which contains 10.0 g into twice , it added, executed the coupling reaction .

20 分攪拌後メタノールでポリマーを沈澱させ、分岐状ポリマーA1を回収した。

【0028】

このものの GPC チャートは未カップリングの低分子量を 15.8%含有する 3 及び 4 分岐ポリスチレンの混合物であった。

このものの重量平均分子量は 37.2 万であり、分子量分布(Mw/Mn)は 1.33 であった。

TED は 4 官能のカップリング剤であるが 3 分岐ポリマーが 6 割強の生成であったことは立体障害で 4 番目のエポキシ基に活性末端のステリルリチウムが反応しにくいためと思われる。

参考例 1 の A1 の合成条件を一部変更し、同様に処理することで重量平均分子量 14.2 万の未カップリングリニアポリマー17.1%を含有する重量平均分子量 48.2 万、分子量分布 1.62 の 3 分岐ポリマーが 78%含有される 3、4 分岐ポリマー混合の A2 を合成した。

分析結果とメルトフローレート(MFR)を表 1 に示す。

【0029】

参考例 2(4 分岐状ポリスチレン A3,A4 の調製)

オートクレーブにシクロヘキサン 60kg, スチレンモノマー10.0kgを仕込、内温を 50 deg C にコントロールした。

次いで n-ブチルリチウム 6.3g を含有する 10%シクロヘキサン溶液を打ち込み重合を開始した。

5 分後内温は 80 deg C に上昇した。

反応液の一部をサンプリングし、GPC 解析を実施したところ重量平均分子量 15.0 万、分子量分布 1.03 のポリマーであった。

この後オートクレーブ内温を 80 deg C に上げて、カップリング剤としてジ(トリクロロシリル)エタン 2.8g を含有する 10%シクロヘキサン溶液を添加した。

20 分攪拌しながら反応させた。

反応液をメタノール中で処理し、A3 の分岐ポリマーを回収した。

【0030】

このものの重量平均分子量は 51.0 万で分子量分布は 1.21 であり未カップリングリニアポリマー

After 20 minutes agitating precipitating polymer with methanol, the branched polymer A1 it recovered.

【0028】

This GPC chart was blend of 3 and 4 branch polystyrene which low-molecular-weight of uncoupled 15.8%are contained.

As for this weight average molecular weight with 37.20000, as for molecular weight distribution (Mw/Mn) 1.33 was.

TED is coupling agent of quaternary, but that three branches polymer is 60% strongformation, it is thought as for sake of styryl lithium of activity end is difficult to react to epoxy group of 4 th with steric hindrance.

synthesis condition of A1 of Reference Example 1 part was modified, three branches polymer of weight average molecular weight 48.20,000, molecular weight distribution 1.62 which contains uncoupled linear polymer 17.1% of weight average molecular weight 14.20,000 by fact that ittreats in same way 78% synthesized A2 of 3 and 4 branch polymer mixtures which are contained.

analysis result and melt flow rate (MFR) are shown in Table 1.

【0029】

Reference Example 2 (Manufacturing tetrabrached polystyrene A3, A4)

In autoclave cyclohexane 60kg, styrene monomer 10.0kg addition, internal temperature was controlled in 50 deg C.

10% cyclohexane solution which next contains n- butyl lithium 6.3g strike polymerization wasstarted.

internal temperature of 5 min later rose in 80 deg C.

Portion of reaction mixture sampling is done, when GPC analysis isexecuted it was a polymer of weight average molecular weight 15.00,000, molecular weight distribution 1.03.

Increasing autoclave internal temperature after this to 80 deg C, it added 10% cyclohexane solution which contains di ([torikuroroshiriru]) ethane 2.8g as coupling agent.

While 20 minutes agitating, it reacted.

It treated reaction mixture in methanol, branch polymer of A3 recovered.

【0030】

As for this weight average molecular weight with 51.00000 as for molecular weight distribution uncoupled linear polymer

一が 20.0%含有されるほぼ 4 分岐のポリマーであった。

カップリング剤として使用したジ(トリクロロシリル)エタンは 6 官能のカップリング剤であるが TED の場合と同様に立体障害のためか 4 官能としか作用しなかった。

触媒及びカップリング剤の添加量を調整することにより、同様に処理して重量平均分子量 60 万、分子量分布 1.25 の重量平均分子量 16.1 万の未カップリングリニアポリマー 23.2%含有する 4 分岐ポリマー A4 を得た。

[0031]

参考例 3(6 分岐ポリスチレン、8 分岐ポリスチレン A5, A6 の調製)

オートクレーブ中にシクロヘキサン 60kg、スチレンモノマー 10.0kg を仕込内温 50 deg C で n-ブチルリチウム 10.2g を含有する 10%シクロヘキサン溶液の触媒を添加し重合を実施した。

この時点での重量平均分子量 9.5 万、分子量分布 1.03 のポリマーを調整し、このものに 35g の p-ジビニルベンゼンを含有する 10%シクロヘキサン溶液を添加した。

20 分間反応させた後多量のメタノール中に反応液を投入し、ポリマーを沈澱させ分岐ポリマーを得た。

このものの GPC 解析は重量平均分子量 57.2 万、分子量分布 1.65 の平均 6 分岐のほぼ星型に近い分岐ポリマーであった。

[0032]

本参考例同様に、n-ブチルリチウム及びジビニルベンゼンの添加量をかえて重量平均分子量 56.8 万、分子量分布 1.80 の平均 8 分岐ポリマーを得た。

ジビニルベンゼンを用いて分岐状ポリマーを得る場合は添加ジビニルベンゼン量で分岐数を調整するがカップリング剤を用いる場合に比較して分子量分布の広い、星型状ポリマーに実質的に近い構造のポリマーが得られ未反応のリニアポリマーはほとんど含有されていない。

[0033]

参考例 4(リニアな単分散ポリスチレン A7, A8 の調製)

20.0% was polymer of almost 4 it is contained branches with 1.21.

coupling agent * di ([torikuroroshiriru]) ethane which is used is coupling agent of the hexafunctional , but in same way as case of TED because of the steric hindrance only quaternary it operated.

Treating in same way by adjusting addition quantity of catalyst and the coupling agent , uncoupled linear polymer 23.2% of weight average molecular weight 16.10,000 of weight average molecular weight 600,000 , molecular weight distribution 1.25 it acquired 4 branches polymer A4 which are contained.

[0031]

Reference Example 3 (Manufacturing hexabranched polystyrene , octabranched polystyrene A5, A6)

cyclohexane 60kg , styrene monomer 10.0kg catalyst of 10% cyclohexane solution which contains n- butyl lithium 10.2g with the addition internal temperature 50 deg C was added in autoclave and polymerization was executed.

polymer of weight average molecular weight 9.50,000 , molecular weight distribution 1.03 with this time point was adjusted, 10% cyclohexane solution which contains p- divinyl benzene of 35 g in this was added.

20 min reactions later reaction mixture was thrown in methanol of the large amount , polymer was precipitated and branch polymer was acquired.

This GPC analysis was branch polymer which is close almost to star type of even 6 branches of weight average molecular weight 57.20,000 , molecular weight distribution 1.65.

[0032]

This Reference Example in same way, being able to apply addition quantity of n- butyl lithium and divinyl benzene , it acquired even 8 branches polymer of weight average molecular weight 56.80,000 , molecular weight distribution 1.80.

When branched polymer is obtained making use of divinyl benzene , branch number is adjusted with amount of added divinyl benzene , but when coupling agent is used, comparing, the molecular weight distribution it is wide, polymer of structure which is close to star polymer substantially is acquired and unreacted linear polymer is not for most part contained.

[0033]

Reference Example 4 (Manufacturing linear monodisperse polystyrene A7, A8)

オートクレーブ中にシクロヘキサン 60kg, スチレンモノマー 10.0kg を仕込反応初期温度 50 deg C で n-ブチルリチウム 8.0g を含有するシクロヘキサン溶液を打ち込み重合反応を実施した。

20 分反応させメタノール中でポリマーを沈澱させリニアな単分散ポリマー A7 を得た。

このものの重量平均分子量は 16.7 万、数平均分子量は 16.20 万の単分散に近いポリマーであった。

同様にして重量平均分子量 10.5 万、数平均分子量 10.10 万のリニアポリマー A8 を得た。

【0034】

参考例 5(ゴム変性ポリスチレン B1 の調製)

ポリブタジエン(日本ゼオン(株)、ニポール 1220SL)をスチレンに溶解し、次いでエチルベンゼン及び、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートの少量を加え、下記の組成の重合原液を調整した。

(単位重量部数)

・ポリブタジエン																9.8
*polybutadiene																9.8
・スチレン																76.8
*styrene																76.8
・エチルベンゼン																13.0
*ethyl benzene																13.0
・t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート																0.04
*t-butyl peroxy isopropyl carbonate																0.04
・α-メチルスチレン2量体																0.02
*α-methylstyrene dimer																0.02
・ポリジメチルシロ	キ	サン														0.10
*[porijimechirushiro]	[ki]	[san]														0.10

【0035】

cyclohexane 60kg, styrene monomer 10.0kg cyclohexane solution which contains n- butyl lithium 8.0g with addition reaction initial stage temperature 50 deg C strike polymerization reaction was executed in autoclave .

20 minutes reacting, precipitating polymer in methanol , it acquired linear monodisperse polymer A7.

As for this weight average molecular weight 16.70000, as for number-average molecular weight it was a polymer which is close to 16.200000 monodisperse .

linear polymer A8 of weight average molecular weight 10.50,000 , number-average molecular weight 10.100,000 was acquired to similar.

【0034】

Reference Example 5 (Manufacturing rubber-modified polystyrene B1)

polybutadiene (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) , Nipol 1220SL) was melted in styrene , polymerization starting liquid of the below-mentioned composition was adjusted next including trace of the ethyl benzene and t-butyl peroxy isopropyl carbonate .

(monomer unit parts by weight)

上記重合原液を、各々が 6.2 リットルの攪拌機付きの 3 槽式反応機に 2.2 リットル/hr にて連続的に送液した。

第 1 槽反応機出口の固形分濃度が 38 重量%になるように反応機内温を制御した。

同時に最終槽反応機出口の固形分濃度が 80 重量%となるように反応機内温度を調整した。

次いで 230 deg C、真空下の脱揮装置に送り込み、未反応のスチレンおよびエチルベンゼンを除去し、押出機にて造粒し、ペレット状のゴム変性ポリスチレン B1 を得た。

B1 中のポリブタジエンの割合は 12.3 重量%であった。

次いで、A1 のメチルエチルケトン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた連続相の重量平均分子量及び数平均分子量はそれぞれ 25.4 万、9.2 万であった。

なお分散相の、平均粒子径は 1.5 μ m であり、トルエンに対する膨潤指数は 9.8 であった。

【0036】

実施例、比較例における測定は以下に記述する方法に従った。

(1) アイゾット衝撃試験

ASTM-D245 に準拠する方法で 23 deg C で測定した。

(2) デュポン式ダート試験

射出成形した 10cm \times 7cm \times 2cm の平板試験片 50 枚を用いて一定荷重の先端曲率 6mm のミサイルを高さを覚えて落下させ、試験片が破壊するエネルギーを求めた。

Each in 3 -vessel system reactor with 2.2 liter/h of stirrer-equipped of 6.2 liter liquid transport did above-mentioned polymerization starting liquid , in continuous .

In order for solid component concentration of first tank reactor outlet to become 38 weight % , reactor internal temperature was controlled.

In order for solid component concentration of final tank reactor outlet to become 80 weight % simultaneously , reactor internal temperature was adjusted.

Next, sending to volatiles removal device under 230 deg C, vacuum , it removed unreacted styrene and ethyl benzene , granulating did with extruder , acquired rubber-modified polystyrene B1 of the pellet .

Ratio of polybutadiene in B1 was 12.3 wt% .

weight average molecular weight and number-average molecular weight of continuous phase which next, was sought with the gel permeation chromatography of methylethyl ketone soluble fraction of A1 were 25.400009.20000 respectively.

Furthermore, as for average particle diameter of dispersed phase with 1.5 μ m , as for swelling exponent for toluene 9.8 was.

【0036】

You followed measurement in Working Example , Comparative Example method which is described below.

(1) Izod impact test

23 deg C * * it measured with method which conforms to ASTM -D245.

(2) Dupont type dart test

It sought energy where changing height , falling, test piece destroys missile of end curvature 6mm of constant load platelet test piece 50 of 10 cm X 7cm X 2cm which injection molding are done making use of.

(3) 曲げ弾性率				
(3) flexural modulus				
ASTM D790に準拠				
It conforms to ASTM D790				
(4) メルトフローレート (MFR)				

(4) melt flow rate (MFR)				
ISO-R1133に準拠	200°C	5k	g	m2
It conforms to ISO- R1133	200 *	5 K	G	M2

【0037】

(5)数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及び Mw/Mn の測定ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した。

GPC の測定条件

測定器:東ソーHLC-8020(示差屈折率検出器内蔵)

カラム:東ソーTSKgel-GMH^{XL}を2本使用

温度:38 deg C

溶媒:テトラハイドロフラン(THF)

サンプル濃度:0.1wt/v%

サンプリングピッチ:1/0.4(回/秒)

分子量計算:東ソーTSKgel 標準ポリスチレンの分子量と溶出時間の関係を3次回帰曲線として検量線を作成し、算出した。

ポリスチレンの分岐度の算出はカップリング反応前のリニアなポリマーの Mw1 を測定し、カップリング反応後の Mw2 を求めて分岐度=Mw2/Mw1 から求めた。

【0038】

【実施例】

実施例 1

参考例 1 で調製した 3,4 分岐混合のラジアル型分岐ポリスチレン A1 を 30 重量部及び参考例 5 で調製したポリブタジエン 12.3%含有するゴム変性ビニル芳香族重合体 B1 を 70 重量部とをブレンドし、二軸押出機を用いて熔融混練し、ペレット化した。

このもののポリブタジエンの含有量は 8.61%であり、ゲル分を除いたマトリックスの組成はアニオン分岐ポリマー/アニオンリニアポリマー/ラジカル多分散ポリマー=32.0/6.0/62.0 である。

次いで射出成型機を用いて樹脂温 220 deg C で成形し、試験片を作成し、表 2 の物性評価を实

【0037】

It measured (5) number average molecular weight (Mn), weight average molecular weight (Mw) and making use of the measurement gel permeation chromatography (GPC) of Mw/Mn.

measurement condition of GPC

measuring apparatus :Tosoh Corporation (DB 69-057-1724) HLC-8020 (differrection refractive index detector-equipped)

column :Tosoh Corporation (DB 69-057-1724) TSK gel -GMH^{XL} 2 uses

temperature :38 deg C

solvent :tetrahydrofuran (THF)

sample concentration :0.1 wt/v%

sampling pitch :1/0.4 (time/sec)

It drew up measuring line with molecular weight of molecular weight calculation :Tosoh Corporation (DB 69-057-1724) TSK gel standard polystyrene and the relationship of elution time as 3 rd regression curve , calculated.

Calculation of degree of branching of polystyrene measured Mw 1 of linear polymer before coupling reaction , sought Mw 2 after coupling reaction and sought from the degree of branching =Mw 2/Mw 1.

【0038】

[Working Example(s)]

Working Example 1

3 and 4 -branch mixing where it manufactures with Reference Example 1 radially branched polystyrene A1 30 parts by weight and polybutadiene 12.3% which is manufactured with Reference Example 5 rubber-modified vinyl aromatic polymer B1 which is contained 70 parts by weight blending, melt mixing it did making use of twin screw extruder ,pelletizing did.

As for content of this polybutadiene with 8.61%, as for composition of the matrix which excludes gel fraction it is a anion branch polymer /anion linear polymer /radical polydisperse polymer =32.0/6.0/62.0.

Next, it formed with resin temperature 220 deg C making use of injection molding machine , drew up the test piece ,

施した。

【0039】

実施例 2

実施例 1 と同様にして参考例 1 で合成したアニオン 3,4 分岐ポリマー A2 を 30 重量部、参考例 5 で合成したゴム変性ポリスチレン B1 を 70 重量部をブレンドし、押出し成形して、実施例 1 と同様の項目につき物性評価を実施した。

結果を表 2 に示す。

【0040】

実施例 3、4

GP ポリスチレンとゴム変性ポリスチレンのブレンド比率を 40/60 にして実施例 1 を繰り返した。

ゴム成分が少ないため IZOD, Dupont 衝撃強度は低下しているが曲げ弾性率が高くなっている。

【0041】

実施例 5~7

B 成分としてゴム成分を含まないラジカル重合の多分散 GPPS を用いて実施例 1 を繰り返した。

実施例の組成物は MFR と弾性率が比較例と比べて格段に優れているのがわかる。

【0042】

比較例 1、2

実施例 1、2 及び実施例 3、4 の組成物とゴム含有量をそろえて比較例を作成した。

比較例 1 は分岐 PS を含有しない組成物であり、比較例 2 はアニオン重合 PS を含有していないラジカル多分散の組成物である。

いずれも MFR と衝撃強度のバランスが実施例に劣ることがわかる。

比較例 3

ラジカル重合の多分散 GPPS である。

分子量のわりに極端に MFR が低いことがわかる。

【0043】

executed property evaluation of Table 2 .

[0039]

Working Example 2

rubber-modified polystyrene B1 which synthesizes anion 3, 4-branched polymer A2 which is synthesized with the Reference Example 1 to similar to Working Example 1 with 30 parts by weight , Reference Example 5 blending, extrusion molding doing 70 parts by weight , it executed property evaluation concerning item which is similar to Working Example 1.

Result is shown in Table 2 .

[0040]

Working Example 3, 4

Working Example 1 was repeated with blend proportion of GP polystyrene and rubber-modified polystyrene as 40/60.

Because rubber component is little, IZOD, Dupont impact strength has decreased, but flexural modulus has become high.

[0041]

Working Example 5~7

Working Example 1 was repeated making use of polydisperse GPPS of radical polymerization which does not include rubber component as ingredient B .

As for composition of Working Example MFR and modulus that it is superior markedly in comparison with Comparative Example it understands.

[0042]

Comparative Example 1, 2

Arranging composition and rubber content of Working Example 1, 2 and Working Example 3, 4 , it drew up Comparative Example .

As for Comparative Example 1 with composition which does not contain branch PS, the Comparative Example 2 is composition of radical polydisperse which does not contain anionic polymerization PS.

In each case understands that balance of MFR and impact strength is inferior to Working Example .

Comparative Example 3

It is a polydisperse GPPS of radical polymerization .

It understands that molecular weight MFR is low comparatively extremely.

[0043]

【表 1】

[Table 1]

表 1

参考例 No.	サンプル 記号	分岐型	Mw (万)	未カップリングMw (万)	未カップリング%	MFR (g/10min)
1	A 1	3, 4混合 3分岐75%	37.2	12.2	15.8	8.31
1	A 2	3, 4混合 3分岐78%	48.2	14.2	17.1	4.53
2	A 3	4	51.0	15.0	20.0	4.10
2	A 4	4	60.0	16.1	23.2	2.50
3	A 5	6	57.2	—	—	6.00
3	A 6	8	56.8	—	—	6.80
4	A 7	リニア—	16.7	—	—	12.0
4	A 8	リニア—	10.5	—	—	32.5
5	B 1	分散相リニア— 多分散	25.4	(ポリブタジエン含有量 12.3%)		2.50
H 8117 旭化成HIPS	B 2	分散相リニア— 多分散	24.9	(ポリブタジエン含有量 12.3%)		2.80
GP 680 旭化成ポリスチレン	B 3	リニア—多分散	20.0	—	—	8.34
GP 685 旭化成ポリスチレン	B 4	リニア—多分散	25.3	—	—	2.20

【0044】

【0044】

【表 2】

[Table 2]

表 2

実施例、比較例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
A成分 A1 A2 A3 A4 A5 A6 A7 A8	30	30	40	40	30 20	40 10	30 20	30		
B成分 B1 B2 B3 B4	70	70	60	60	50	50	50	70	60 40	100
連続相組成 アニオン分岐 アニオン直鎖 ラジカル直鎖	32/ 6/ 62	32.6/ 5.4/ 62	39/ 9.8/ 51.2	37/ 11/ 5	30/ 20/ 5	40/ 10/ 50	25/ 25/ 50	-/ 38/ 62	-/ -/ 100	-/ -/ 100
評価物性 アイソット衝撃強度 kg・cm/cm デュポンダート強さ 2mmkgf・cm 曲げ弾性率 kg/cm ² MFR g/10 min	10.8 >50 26000 4.3	11.2 >50 26000 3.2	8.9 44.5 30000 3.3	9.2 46.8 30000 2.8	- - 33000 8.4	- - 33000 9.3	- - 33000 13.2	5.1 29.2 24500 4.1	4.0 1.1 30000 2.5	- - 33000 2.2

【0045】

【発明の効果】

本発明のスチレン系樹脂組成物は、(A)リニア成分と星型分岐構造を有する成分との混合物であるアニオン重合ポリスチレン成分と、(B)ラジカル重合によって得られるゴム変性ビニル芳香族重合体またはスチレン系重合体からなるもので、かかる組成をとることにより、剛性と耐熱性を損なうことなく、流動性と機械的強度のバランスを保持し、良好な成形加工性を有する樹脂組成物が得られる。

【0045】

[Effects of the Invention]

TRANSLATION STALLED resin composition which possesses satisfactory molding property is acquired. this invention styrenic resin composition linear component star type branched structure component blend anionically polymerizing styrenic component radical polymerization rubber-modified vinyl aromatic polymer styrenic polymer composition stiffness heat resistance flow property mechanical strength A B